

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2004-085657**

(43)Date of publication of application : **18.03.2004**

---

(51)Int.Cl. **G03F 7/039**  
**G03F 7/004**  
**H01L 21/027**

---

(21)Application number : **2002-243218**

(71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **23.08.2002**

(72)Inventor : **OGUSHI MASAMITSU**  
**TAMURA KAZUTAKA**

---

### **(54) POSITIVE RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING RESIST PATTERN USING THE SAME**

#### **(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive radiation-sensitive composition having high sensitivity and resolution which ensures pattern processing in a sub-quarter micron order.

**SOLUTION:** The positive radiation-sensitive composition contains: (a) a polymer which has an acrylate unit with a substituent at the  $\alpha$  position or a p-hydroxystyrene unit having a substituent at the  $\alpha$  position and which is made alkali soluble by the effect of an acid or (c) an alkali-soluble polymer having an acrylate unit having a substituent at the  $\alpha$  position or a p-hydroxystyrene unit having a substituent at the  $\alpha$  position; (d) a compound which has the effect of suppressing the alkali solubility of the alkali-soluble polymer (c) having an acrylate unit having a substituent at the  $\alpha$  position or a p-hydroxystyrene unit having a substituent at the  $\alpha$  position and which decreases or loses the above suppressing effect by the effect of an acid; and (b) an ionic acid generating agent expressed by a specified structural formula. The method for manufacturing a resist pattern is carried out by using the above composition.

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

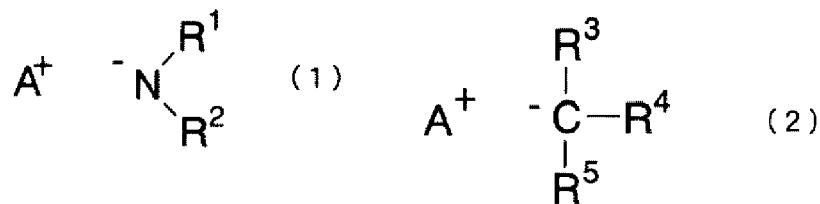
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

(a) It has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in an alpha position, A positive type radiation-sensitive constituent containing an ionicity acid generator expressed with a polymer which serves as alkali solubility by operation of acid, and the (b) following general formula (1) and/or (2).

[Formula 1]

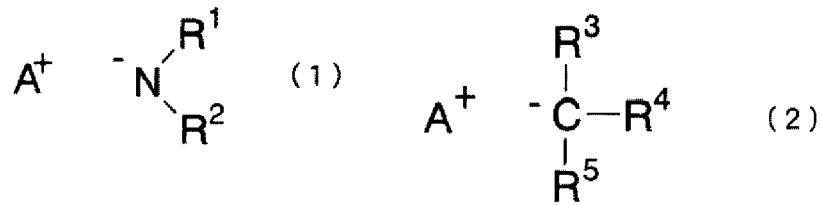


the alkyl group in which a general formula (1) and R<sup>1</sup> in (2) – R<sup>5</sup> may have a substituent. They are an aralkyl group, an aryl group, or –SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>. At least one of at least one of R<sup>1</sup> of a general formula (1) and the R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> of a general formula (2) – the R<sup>5</sup> is –SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, and R<sup>6</sup> is a fluoro alkyl group. R<sup>2</sup> may be the same as R<sup>1</sup> respectively, or may differ from each other, and R<sup>3</sup> – R<sup>5</sup> may be the same respectively, or may differ from each other. A is an organic group.

[Claim 2]

(c) A polymer of alkali solubility which has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in an alpha position, (d) The alkali solubility of a polymer of alkali solubility which has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in the (c) alpha position is controlled, A positive type radiation-sensitive constituent containing an agent from ionicity acid to which this depressor effect is expressed with a compound which falls or disappears by operation of acid, and the (b) following general formula (1) and/or (2).

[Formula 2]



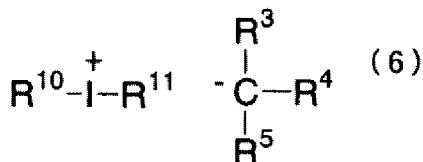
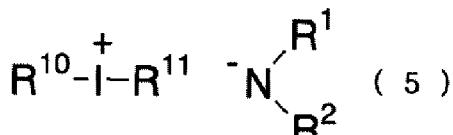
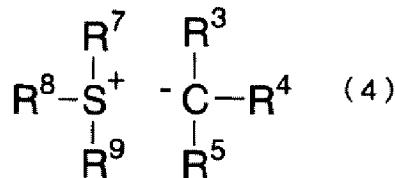
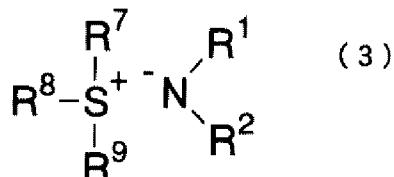
the alkyl group in which a general formula (1) and R<sup>1</sup> in (2) – R<sup>5</sup> may have a substituent. They are an aralkyl

group, an aryl group, or  $-\text{SO}_2\text{R}^6$ . At least one of at least one of  $\text{R}^1$  of a general formula (1) and the  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  of a general formula (2) – the  $\text{R}^5$  is  $-\text{SO}_2\text{R}^6$ , and  $\text{R}^6$  is a fluoro alkyl group.  $\text{R}^2$  may be the same as  $\text{R}^1$  respectively, or may differ from each other, and  $\text{R}^3$  –  $\text{R}^5$  may be the same respectively, or may differ from each other. A is an organic group.

[Claim 3]

The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1 or 2 which is at least one of the compounds in which an ionicity acid generator of (b) is shown by (6) from a general formula (3).

[Formula 3]



the alkyl group in which  $\text{R}^1$  in (6) –  $\text{R}^5$  may have a substituent from the general formula (3). They are an aralkyl group, an aryl group, or  $-\text{SO}_2\text{R}^6$ . General formula (3) At least one of  $\text{R}^3$  of (6) – the  $\text{R}^5$  is expressed with  $-\text{SO}_2\text{R}^6$  from at least one of  $\text{R}^1$  of – (6), and the  $\text{R}^2$ , and a general formula (3), and  $\text{R}^6$  is a fluoro alkyl group.  $\text{R}^2$  may be the same as  $\text{R}^1$  respectively, or may differ from each other, and  $\text{R}^3$  –  $\text{R}^5$  may be the same respectively, or may differ from each other.  $\text{R}^7$  to  $\text{R}^{11}$  is chosen from the alkyl group of the carbon numbers 1–6, a phenyl group, or the substituted phenyl group of the carbon numbers 6–12.  $\text{R}^7$  to  $\text{R}^{11}$  may be the same respectively, or may differ.

[Claim 4]

The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 3 whose  $\text{R}^6$  which (6) has from a general formula (3) is a fluoro alkyl group of the carbon numbers 1–9.

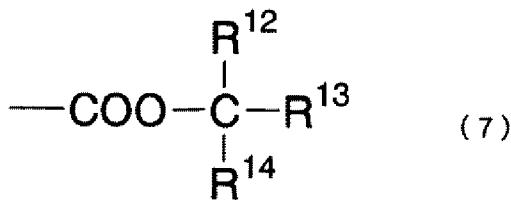
[Claim 5]

The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 1 which is a polymer which has in intramolecular an ester group in which (a) contains an aromatic ring.

[Claim 6]

The positive type radiation-sensitive constituent according to claim 5, wherein (a) is a polymer which has in intramolecular a structural unit shown with a following general formula (7).

[Formula 4]



(R<sup>12</sup> to R<sup>14</sup> is the alkyl group, aralkyl group, and aryl group which may have a substituent, and at least one of R<sup>14</sup> has an aromatic ring in the structure from R<sup>12</sup>.) R<sup>12</sup> to R<sup>14</sup> may be the same respectively, or may differ.

[Claim 7]

A pattern manufacturing method which exposes [ which expose, and applies on a processing substrate and dries ] the positive type radiation-sensitive constituent according to any one of claims 1 to 6, and develops it.

[Claim 8]

The pattern manufacturing method according to claim 7 exposing with an electron beam.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the positive type radiation-sensitive constituent used for manufacture of integrated circuits, the masks for lithography, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, in fields, such as manufacture of a semiconductor circuit and the mask for lithography, the minuteness making of the pattern is progressing with improvement in a degree of location. In order to realize this, it has been necessary to require the thing of high resolution further as a resist material, and for the pattern of a subquarter micron of 0.25 micrometer or less to be able to process it by high sensitivity. As a positive type photoresist composition, a U.S. Pat. No. 3,666,473 specification, L.F. As alkalis soluble resin (novolak resin etc.) which is indicated to Thompson, Introduction to Microlithography, ACS publication, No.2, 19, p112-121, etc., and a sensitization thing. The constituent containing a \*\* naphthoquinonediazide compound has been used. However, with high integration, in order to attain resolution required for processing of a minute pattern, short wavelength formation of the using wavelength of the exposure device used for photo lithography is carried out increasingly. More energy-rich X-rays and electron beam, and the lithography using excimer laser beams (KrF, ArF, etc.) are examined now. However, if the resist which consists of above-mentioned novolac and naphthoquinonediazide compound using these light sources is exposed, Absorption of the short wavelength part of novolac and naphthoquinonediazide is large, light becomes difficult to reach to a resist film pars basilaris ossis occipitalis, and only the pattern which attached the taper with low sensitivity can be obtained. As a means for solving such a problem, it

corresponds to the exposure light source mentioned above, High sensitivity, a publicly known resist material (M.J.Bowden et al, J.Appl.plymer Sci., 17, 3221 (1973) and T.Tada, J. Electro chem. Soc., and 130,912 (1983).) with the characteristic of high resolution [ for example, ] Y. Although Tani et al, "New positiveresist for KrF excimer laser lithography", Proc. of SPIE, 1086, 22 (1989), etc. have been developed, For example, H.Steppen et al, Angew.Chem.Int.Ed.Engl.21,455 (1982), H.Ito, C.G.Willson, Polym.Eng.Sci.23-1012 (1983), these days, H. Chemical amplification type resist which is indicated to Ito, C.G.Willson, ACS Symo.Ser.242.11 (1984), etc. is examined briskly. Chemical amplification type resist is resist with the mechanism in which it is generated by acid in an exposure part by operation of a photo-oxide generating agent, and the solubility of an exposure part changes with the catalyses of this acid. Thus, the role of the acid generator in chemical amplification type resist is dramatically large. As an acid generator, there are onium salt, a halogen containing compound, a diazoketone compound, a diazomethane compound, sulfone compounds, a sulfonic acid ester compound, a sulfonimide compound, etc. W. M. Lamanna et al, SPIE, 4690, 817 (2002), although it is onium salt which is used especially well, G.M. Wallraff, W. M. Lamanna et al, SPIE, 4690, 160 (2002), The chemical amplification type resist using the ionicity acid generator which contains imide or methide ion in the report of DongKwan Lee, W. M. Lamanna, G.Pawlowski et al, SPIE, 4690, 169 (2002), etc., etc. is indicated.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, in the resist used so far, it has not come to attain practical sensitivity and resolution.

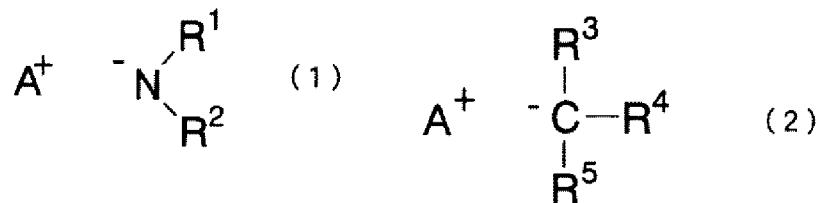
[0004]

[Means for Solving the Problem]

Namely, the first mode of this invention has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in the (a) alpha position, It is a manufacturing method of a resist pattern using a positive type radiation-sensitive constituent and this containing an ionicity acid generator expressed with a polymer which serves as alkali solubility by operation of acid, and the (b) following general formula (1) and/or (2).

[0005]

[Formula 5]



[0006]

the alkyl group in which a general formula (1) and R<sup>1</sup> in (2) – R<sup>5</sup> may have a substituent. They are an aralkyl group, an aryl group, or –SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, At least one of at least one of R<sup>1</sup> of a general formula (1) and the R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> of a general formula (2) – the R<sup>5</sup> is –SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>, and R<sup>6</sup> is a fluoro alkyl group. R<sup>2</sup> may be the same as R<sup>1</sup> respectively,

or may differ from each other, and  $R^3 - R^5$  may be the same respectively, or may differ from each other. A is an organic group.

A polymer of alkali solubility which has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position to which the second mode of this invention has a substituent in the (c) alpha position, (d) It has an effect which controls the alkali solubility of a polymer of (c) alkali solubility, It is a manufacturing method of a resist pattern using a positive type radiation-sensitive constituent and this containing an ionicity acid generator by which this depressor effect is expressed with a compound which falls or disappears by operation of acid, and the (b) above-mentioned general formula (1) and/or (2).

[0007]

[Embodiment of the Invention]

This invention can obtain the resist of high sensitivity and high resolution with a chemical amplification mechanism by using the acid generator of specific structure.

[0008]

The positive type radiation-sensitive constituent of this invention contains the ionicity acid generator expressed with the general formula (1) and/or (2). In a general formula (1) and  $R^1$  of (2) –  $R^5$ , As a concrete example of the alkyl group which it may have, a substituent A methyl group, An ethyl group, n-propyl group, n-butyl group, an isopropyl group, t-butyl group, a trifluoromethyl group, a trichloromethyl group, 2 and 2, 2-trifluoroethyl group, 2 and 2, 2-trichloroethyl group, a cyclohexyl group, etc. are mentioned. Benzyl, a phenethyl group, etc. are mentioned as a concrete example of the aralkyl group which may have a substituent similarly. As a concrete example of the aryl group which it may have, a substituent A phenyl group, o-tolyl group, m-tolyl group, p-tolyl group, 2, 4-xylyl group, 3, 5-xylyl group, o-chlorophenyl group, m-chlorophenyl group, p-chlorophenyl group, o-hydroxyphenyl group, m-hydroxyphenyl group, p-hydroxyphenyl group, a 3,4-dihydroxy phenyl group, a 3,5-dihydroxy phenyl group, 3, 4, 5-trihydroxy phenyl group, a naphthyl group, p-methoxyphenyl group, a 4-t-buthylphenyl group, t-buthoxycarbonyloxy phenyl group, a tetrahydropyranloxy phenyl group, etc. can be mentioned. Although  $R^6$  of  $-SO_2R^6$  which is one of the choices of R1–R5 is a perfluoroalkyl group,  $R^6$  is a fluoro alkyl group of the carbon numbers 1–9 still more preferably, and it is a fluoro alkyl group of the carbon number 2 still more preferably. As a concrete example of  $R^6$ , a perfluoro methyl group, difluoromethyl group, a perfluoro ethyl group, a 1,2,2-trifluoroethyl group, a 1,2-difluoroethyl group, a perfluoro butyl group, a 1,2,3,4-tetrafluoro butyl group, etc. can be mentioned.

[0009]

Sulfonium, iodonium, phosphonium, ammonium, etc. are mentioned as a concrete example of  $A^+$  which the compound shown has by the general formula (1) and (2). Sulfonium is expressed with a general formula (8).

[0010]

[Formula 6]

[0011]

$R^{15}$  to  $R^{17}$  is chosen from the alkyl group of the carbon numbers 1–6, a phenyl group, or the substituted phenyl group of the carbon numbers 6–12 among a general formula (8).  $R^{15}$  to  $R^{17}$  may be the same respectively, or may differ, and may form a ring by  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  and  $R^{16}$ , and  $R^{17}$ .

Iodonium is expressed with a following general formula (9).

[0012]

[Formula 7]

[0013]

$R^{18}$  and  $R^{19}$  are the same as that of an organic group quoted by  $R^{15}$  to  $R^{17}$  of a general formula (8) among a general formula (9).

Phosphonium is expressed with a following general formula (10).

[0014]

[Formula 8]

[0015]

$R^{20}$  to  $R^{23}$  is the same as that of the organic group quoted by  $R^{15}$  to  $R^{17}$  of the general formula (8) among a general formula (10). A ring may be formed by  $R^{20}$ ,  $R^{21}$  and  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  and  $R^{20}$ , and  $R^{23}$ . Ammonium is expressed with a following general formula (11).

[0016]

[Formula 9]

[0017]

$R^{24}$  to  $R^{27}$  is the same as that of an organic group quoted by  $R^{15}$  to  $R^{17}$  of a general formula (8) among a general formula (11). A ring may be formed by  $R^{24}$ ,  $R^{25}$  and  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  and  $R^{26}$ , and  $R^{27}$ . As a concrete example of  $R^{15}$  to  $R^{27}$  of (11), from a general formula (8), a methyl group, An ethyl group, a propyl group, a butyl group, t-butyl group, an isobutyl group, a pentyl group, 2-methylpentyl group, 3-methylpentyl group, 4-methylpentyl group, A hexyl group, a phenyl group, 4-methylphenyl group, 4-ethyl phenyl group, 4-methoxyphenyl group, 4-(t-butyl) phenyl group, 4-(phenyl thiol) phenyl group, a naphthyl group, etc. are mentioned.

[0018]

In a concrete example of  $A^+$ , it is sulfonium and iodonium preferably, and a compound further shown by the general formula (8) and (9) is preferred. It is good that  $R^{15}$  to all  $R^{17}$  in a formula is [ a phenyl group,  $R^{18}$ , and  $R^{19}$  ] 4-t-butylphenyl groups preferably [ both ] at this time. It is a compound especially shown by a general formula (8) preferably, and  $R^{15}$  to all  $R^{17}$  is phenyl groups still more preferably.

[0019]

An ionicity acid generator expressed with the general formula (1) and/or (2) of (b) is preferred, and (6) is mentioned from a following general formula (3).

[0020]

[Formula 10]

[0021]

$R^1$  of (6) –  $R^5$  from a general formula (3), It is the alkyl group, the aralkyl group, the aryl group, or  $-SO_2R^6$  which may have a substituent, General formula (3) At least one of  $R^3$  of (6) – the  $R^5$  is expressed with  $-SO_2R^6$  from at least one of  $R^1$  of – (6), and the  $R^2$ , and a general formula (3), and  $R^6$  is a fluoro alkyl group.  $R^2$  may be the same as  $R^1$  respectively, or may differ from each other, and  $R^3$  –  $R^5$  may be the same respectively, or may differ from each other.  $R^7$  to  $R^{11}$  is chosen from the alkyl group of the carbon numbers 1–6, a phenyl group, or the substituted phenyl group of the carbon numbers 6–12.  $R^7$  to  $R^{11}$  may be the same respectively, or may differ. It is a compound preferably shown by the general formula (3) or (4) among the

compounds shown by (6) from a general formula (3).

[0022]

As a concrete example of these desirable acid generators, triphenylsulfo \*\*\*\*\*-\*\* (perfluoro methylsulfone) imide, Triphenylsulfo \*\*\*\*\*-\*\* (perfluoro ethylsulfone) imide, Triphenylsulfo \*\*\*\*\*-\*\* (perfluoro butylsulfone) imide, Triphenylsulfonium -\*\*\*\* (perfluoro methylsulfone) methide, Bis(4-t-butylphenyl)iodo \*\*\*\*\*-\*\* (perfluoro methylsulfone) imide, Bis(4-t-butylphenyl)iodo \*\*\*\*\*-\*\* (perfluoro ethylsulfone) imide, Bis(4-t-butylphenyl)iodo \*\*\*\*\*-\*\* (perfluoro butylsulfone) imide, bis(4-t-butylphenyl)iodonium -\*\*\*\* (perfluoro methylsulfone) methide, etc. are mentioned.

[0023]

These acid generators can be independent, or can mix two or more sorts, and can be used. Mixing of a general formula (1) and a general formula (2) may also be possible, and it may be mixing with other acid generators. A thing to which a dissolution rate to an alkaline aqueous solution of the (a) ingredient is made to increase as other acid generators with acid by which it is generated, Or as long as it controls the alkali solubility of the (c) ingredient and this depressor effect may fall or vanish control speed of a compound which falls or disappears by operation of acid, it may be what kind of thing, Onium salt, a halogen containing compound, a diazoketone compound, a diazomethane compound, sulfone compounds, a sulfonic acid ester compound, a sulfonimide compound, etc. can be mentioned as an example.

[0024]

As a concrete example of onium salt, diazonium salt, ammonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, oxonium salt, etc. can be mentioned. As desirable onium salt, diphenyliodonium triflate, Diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, Triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl(hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, etc. are mentioned.

[0025]

As a concrete example of a halogen containing compound, a halo alkyl group content hydrocarbon compound, a halo alkyl group content heterocycle-like compound, etc. are mentioned. As a desirable halogen containing compound, 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane, 2-phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, 2-naphthyl 4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, etc. can be mentioned.

[0026]

As a concrete example of a diazoketone compound, a 1,3-diketo 2-diazo compound, an diazo benzoquinone compound, an diazonaphthoquinone compound, etc. are mentioned. A desirable diazoketone compound Ester of 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid and 2,2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, Ester of 1,2-naphthoquinonediazide 4-sulfonic acid and 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl) ethane, etc. can be mentioned.

[0027]

As a concrete example of a diazomethane compound, bis(trifluoromethylsulfonyl)diazomethane, Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(phenyl slufonyl)diazomethane, Bis(p-tolyl sulfonyl)diazomethane, bis(2,4-xylylsulfonyl)diazomethane, Bis(p-chlorophenyl sulfonyl)diazomethane, methylsulfonyl p-tosyl diazomethane, Cyclohexylsulfonyl (1,1-dimethylethyl sulfonyl) diazomethane, bis(1,1-dimethylethyl sulfonyl)diazomethane, phenyl slufonyl (benzoyl) diazomethane, etc. can be mentioned.

[0028]

As a concrete example of sulfone compounds, beta-keto sulfone compounds, beta-sulfonyl sulfone compounds, etc. are mentioned. As a desirable compound, 4-trisphenacyl sulfone, a mesityl phenacyl sulfone, bis(phenyl sulfonyl)methane, etc. are mentioned.

[0029]

As an example of a sulfonic acid ester compound, alkyl-sulfonic-acid ester, halo alkyl-sulfonic-acid ester, aryl sulfone acid ester, imino sulfonate, etc. are mentioned. As a concrete example of a sulfonic acid compound, benzoin tosylate, pyrogalloltrimesylate, and nitrobenzyl 9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonate etc. can be mentioned.

[0030]

As a concrete example of a sulfonimide compound, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phtalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) succinimide, N-(camphor sulfonyloxy) phthalimide, N-(camphor sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) succinimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) succinimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) phthalimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxymide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) succinimide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) diphenylmaleimide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo [2.2.1] hept 5-ene- 2,3-dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) bicyclo[2.2.1] heptane- 5,6-oxy-2,3-dicarboxyl imide, N-(4-fluorophenyl sulfonyloxy) naphthyl dicarboxyl imide, etc. can be mentioned.

[0031]

As for an addition of an ionicity acid generator shown by the general formula (1) and (2), 0.01 to 50 % of the weight is usually preferred to polymer. When mixing other acid generators to this, it is preferred to add so that acid generator entire volume may not exceed 50 % of the weight to polymer. Acid generator entire volume is 0.1 to 20 % of the weight preferably, and it is 15 % of the weight still more preferably. If there are few ionicity acid generators than 0.01 % of the weight, pattern formation will become impossible, if more than

50 % of the weight, compatibility with a developing solution will fall and poor development will occur.

[0032]

It has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in the (a) alpha position used by this invention, and what protected a polymer containing an organic group which has an acidic functional group with an acidolysis nature group can be used as a polymer which serves as alkali solubility by operation of acid. As a polymer containing an organic group which has an acidic functional group, As long as it includes a monomeric unit which has an acidic functional group, what kind of thing may be sufficient, and a monomer which has a carboxyl group as a monomeric unit which has an acid functional group, a monomer which has the sulfoxyl group, a monomer which has a phenolic hydroxyl group, etc. are mentioned. As a concrete example of a monomer which it has, a carboxyl group Methacrylic acid, Maleic acid, maleic anhydride, crotonic acid, fumaric acid, mesaconic acid, citraconic acid, itaconic acid, itaconic-acid-anhydride, vinylbenzoic acid, carboxymethylstyrene, carboxymethoxy styrene, and bicyclo[2,2,1]hept 5-ene- 2-carboxylic acid etc. are mentioned. alpha-methyl-vinylsulfonic acid etc. are mentioned as a concrete example of a monomer which has the sulfoxyl group. As a concrete example of polymer which has a phenolic hydroxyl group, alpha-methyl-p-hydroxystyrene, alpha-chloro hydroxystyrene, p-hydroxyphenyl ethyl methacrylate, etc. are mentioned.

[0033]

As a concrete example of an acidolysis nature group which protects these acidic functional groups, a methoxymethyl group, A methylthio methyl group, an ethoxymethyl group, an ethyl thiomethyl group, a methoxyethoxymethyl group, A benzyloxymethyl group, a benzyl thiomethyl group, a phenacyl group, a bromophenacyl group, A methoxy phenacyl group, a methylthio phenacyl group, alpha-methylphenacyl group, A cyclopropyl methyl group, benzyl, a diphenylmethyl group, a triphenylmethyl group, Promo benzyl, a nitrobenzyl group, a methoxybenzyl group, methylthio benzyl, An ethoxybenzyl group, a methoxy carbonylmethyl group, an ethoxy carbonylmethyl group, n-propoxy carbonylmethyl group, an isopropoxy carbonylmethyl group, n-butoxy carbonylmethyl group, t-butoxy carbonylmethyl group, A propenyl group, a 1-methoxy ethyl group, 1-methylthio ethyl group, an 1,1-dimethoxyethyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-ethylthioethyl group, an 1,1-diethoxyethyl group, 1-phenoxyethyl group, 1-phenylthio ethyl group, an 1,1-diphenoxylethyl group, a 1-benzyloxy ethyl group, 1-benzylthioethyl group, 1-cyclo propylethyl group, 1-phenylethyl group, 1, and 1-diphenylethyl group, A 1-methoxy carbonylethyl group, 1-ethoxycarbonylethyl group, A 1-n-propoxycarbonylethyl group, 1-isopropoxy carbonylethyl group, A 1-n-butoxycarbonylethyl group, a 1-t-butoxycarbonylethyl group, An isopropyl group, s-butyl group, t-butyl group, an 1,1-dimethylbutyl group, A trimethylsilyl group, an ethyl dimethylsilyl group, a methyldiethyl silyl group, A triethyl silyl group, an isopropyl dimethylsilyl group, a methyldiisopropyl silyl group, A triisopropyl silyl group, t-butyldimethylsilyl group, a methyl-di-t-butylsilyl group, A tri-t-butylsilyl group, a phenyl dimethylsilyl group, a methyldiphenyl silyl group, A triphenyl silyl group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl group, An isopropoxycarbonyl group, a t-butoxycarbonyl group, an acetyl group, A propionyl group, a butyryl group, a heptanoyl group, a hexanoyl group, a valeryl group, a pivaloyl group, an isovaleryl group, the Rowley roil group, a myristoyl group, a palmitoyl group, a stearoyl group, an oxalyl group, a malonyl group, A succinyl group, a glutaryl group, a horse mackerel POIRU group, a PIPEROIRU group, a SUBEROIRU group, An azelaoyl group, a SEBAKOIRU group, an acrylyl group, a PUROPI oil group, A

methacryloyl group, a KUROTO noil group, the Oreo yl groups, a MAREOIRU group, Fumaro yl groups, a MESAKO noil group, benzoyl, a phthloyl group, an isophthloyl group, A tele phthloyl group, a naphthoyl group, a toluoyl group, a hydronalium attereau POIRU group, An attereau POIRU group, a cinnamoyl group, a furoyl group, a TENOIRU group, a nicotinoyl group, An isonicotinoyl group, a p-toluenesulfonyl group, a mesyl group, a cyclopropyl group, A cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a cyclohexenyl group, a 4-methoxy cyclohexyl group, A tetrahydropyran group, a tetrahydrofuran group, a tetrahydro thio pyran group, Tetrahydro thiofuran group, 3-bromo tetrahydropyran group, a 4-methoxy tetrahydropyran group, a 4-methoxy tetrahydro thio pyran group, 3-TERORA hydronaliumthiophene 1,1-dioxide, etc. can be mentioned.

[0034]

It is a polymer which has in intramolecular an ester group which contains an aromatic ring as a desirable thing among these polymers, and is a polymer which has in intramolecular a structural unit shown with a following general formula (7) still more preferably.

[0035]

[Formula 11]

[0036]

$R^{12}$  to  $R^{14}$  of a general formula (7) is the alkyl group, aralkyl group, and aryl group which may have a substituent, and at least one of  $R^{14}$  has an aromatic ring in the structure from  $R^{12}$ .  $R^{12}$  to  $R^{14}$  may be the same respectively, or may differ. As a concrete example of  $R^{14}$ , from  $R^{12}$  of a general formula (7), a methyl group, An ethyl group, n-propyl group, n-butyl group, an isopropyl group, t-butyl group, A trifluoromethyl group, a trichloromethyl group, 2 and 2, 2-trifluoroethyl group, 2, 2, and 2-trichloroethyl group, a cyclohexyl group, a phenyl group, o-tolyl group, m-tolyl group, p-tolyl group, 2, 4-xylyl group, 3, 5-xylyl group, o-chlorophenyl group, m-chlorophenyl group, p-chlorophenyl group, o-hydroxyphenyl group, m-hydroxyphenyl group, p-hydroxyphenyl group, a 3,4-dihydroxy phenyl group, a 3,5-dihydroxy phenyl group, A 3,4,5-trihydroxy phenyl group, benzyl, a phenethyl group, a naphthyl group, p-methoxyphenyl group, t-butoxycarbonyloxy phenyl group, a tetrahydropyranloxy phenyl group, etc. can be mentioned.

[0037]

As a polymer of alkali solubility which has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in the (c) alpha position of this invention, It has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in the above-mentioned (a) alpha position, and what has not protected an alkali solubility group of a polymer which serves as alkali solubility by operation of acid with an acidolysis nature group is used.

[0038]

It has an effect which controls the alkali solubility of a polymer of alkali solubility which has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in the (d) and (c) alpha position of this invention, Although a compound to which this depressor effect falls or disappears by operation of acid is generally called a dissolution retardant, As a dissolution retardant, it is a compound containing acidic functional groups, such as a carboxyl group, the sulfoxyl group, and a phenolic hydroxyl group, and a compound which replaced a hydrogen atom of this acidic functional group with an acidolysis nature group can be used. As a compound which has an acidic functional group

used here, hydroquinone, catechol, bisphenol A, hydroxyphenyl acetic acid, 4-hydroxybenzenesulfonic acid, etc. can be mentioned as an example. It has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in the above-mentioned (a) alpha position as a concrete example of an acidolysis nature group, and an acidolysis nature group used for a polymer which serves as alkali solubility by operation of acid can be mentioned.

[0039]

A high molecular compound can also be used as a dissolution retardant used by this invention. What protected a hydroxy group of a polymer which has a hydroxy group or a carboxyl group, and a carboxyl group with an acidolysis nature group as a dissolution retardant of polymers is used. As a concrete example of a polymer which it has, hydroxyl or a carboxyl group Hydroxystyrene, alpha-methyl-p-hydroxystyrene, alpha-chloro hydroxystyrene, Vinylbenzoic acid, carboxymethylstyrene, carboxymethoxy styrene, At least one sort of polymers of a monomer with polymerization nature double bonds, such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid, itaconic acid, and cinnamic acid, a condensed system polymer represented by novolak resin, etc. are mentioned. As a concrete example of an acid leaving group, a quoted thing can be used as the above-mentioned acidolysis nature group.

[0040]

A dissolution retardant is five to 50 weight section still more preferably five to 100 weight section preferably zero to 150 weight section to alkali solubility polymer 100 weight section.

[0041]

A polymer used by this invention has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in the (a) alpha position, Only a polymer which serves as alkali solubility by operation of acid, Or to the (c) alpha position a substituent. To an acrylate unit or an alpha position which it has, a substituent. The alkali solubility of a polymer of alkali solubility which has p-hydroxystyrene unit which has a substituent in an acrylate unit or an alpha position which has a substituent in an alkali solubility polymer and the (d) and (c) alpha position which have p-hydroxystyrene unit which it has is controlled, Although this depressor effect consists only of a compound which falls or disappears by operation of acid, unless the characteristic as chemical amplification type resist is spoiled, other monomeric units may be included. As other monomer structures, acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, Hydroxyethyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Hydroxyethyl acrylate, n-butyl methacrylate, methyl alpha-chloro acrylate, Ethyl alpha-chloro acrylate, hydroxyethyl alpha-chloro acrylate, n-butyl alpha-chloro acrylate, methyl alpha-cyanoacrylate, Ethyl alpha-cyanoacrylate, hydroxyethyl alpha-cyanoacrylate, Isopropyl alpha-cyanoacrylate, n-butyl alpha-cyanoacrylate, Styrene, p-hydroxystyrene, alpha-methylstyrene, alpha-methyl-p-hydroxystyrene, Maleic acid, a maleic anhydride, crotonic acid, fumaric acid, mesaconic acid, Citraconic acid, acrylonitrile, a methacrylonitrile, croton nitril, mallein nitril, fumaronitrile, metaKONNITORIRU, SHITORAKONNITORIRU, ITAKON nitril, acrylamide, methacrylamide, croton amide, mallein amide, fumaramide, Mesa KONAMIDO, SHITORAKONAMIDO, ITAKON amide, vinylaniline, vinyl pyrrolidone, vinylimidazole, alpha-methacryloyl gamma-butyrolactone, p-hydroxyphenyl ethyl methacrylate, etc. can be mentioned.

[0042]

A positive type radiation-sensitive constituent of this invention is obtained by dissolving the above-mentioned ingredient in a solvent. Although not limited especially as amount of solvent used, it is adjusted so that solid content may be 5 to 35 % of the weight. As a solvent used preferably, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monopropylether acetate, Propylene glycol monobutyl ether acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether propionate, Propylene glycol monoethyl ether propionate, propylene glycol monopropyl ether propionate, Propylene glycol monobutyl ether propionate, ethyl acetate, Butyl acetate, amyl acetate, ethyl propionate, methyl butyrate, methyl benzoate, Methyl lactate, ethyl lactate, ethyl pyruvate, beta-methyl isobutyrate, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, Ester species, such as gamma-butyrolactone, methyl cellosolve, ethylcellosolve, Cellosolves, such as butyl cellosolve, methyl-cellosolve acetate, Ether, such as cellosolve ester species, such as ethylcellosolve acetate and butyl-cellosolve acetate, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, a tetrahydrofuran, and an anisole, methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, methyl-n-amyl ketone, cyclohexanone, It is a solvent chosen from aprotic polar solvents, such as ketone, such as isophorone, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, and sulfolane, and is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate still more preferably. These may be mixed if needed.

[0043]

Additive agents, such as a surface-active agent, a sensitizer, stabilizer, a defoaming agent, and an acid diffusion depressant, can also be added to a positive type radiation-sensitive constituent of this invention if needed.

[0044]

On a processing substrate, it applies and dries, and a positive type radiation-sensitive constituent of this invention is used usually, using it as a thin film of thickness (0.2 micrometer – 2 micrometers). A minute pattern can be obtained by using radiation, such as an electron beam, X-rays, ultraviolet rays, vacuum ultraviolet rays, and extreme ultraviolet rays, for this thin film, carrying out pattern exposure, and performing after-exposure bake and development. An effect becomes remarkable by a case where especially an electron beam is used.

[0045]

Development of a radiation-sensitive constituent of this invention can be performed using a publicly known developing solution. As an example, hydroxide of an alkaline metal, carbonate, an phosphate, a silicate, One sort or solution included two or more sorts is mentioned in the 4th class ammonium, such as amines, such as inorganic alkali, such as borate salt, 2-diethylamino ethanol, monoethanolamine, and diethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, and Kolin.

[0046]

[Example]

Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to these examples. The weight average molecular weight (Mw) of the obtained polymer is calculated by polystyrene conversion using a gel permeation chromatography (GPC).

[0047]

The synthetic example 1

1 and 1-diphenylethyl methacrylate (45mmol), alpha-methacryloyloxy gamma-butyrolactone (40mmol), and 2-(p-hydroxyphenyl) ethyl methacrylate (15mmol) are taught to a flask as a monomer under a nitrogen atmosphere, Added 2,2'-azobis (isobutyric acid) dimethyl (5mmol) as a polymerization initiator, t-dodecanethiol (20mmol) was added as a chain transfer agent, and 1,4-dioxane (100 ml) was added as a solvent, and at 70 \*\*, it agitated for 10 hours and polymerized. It was dropped agitating the obtained polymerization solution to a lot of methanol, and polymer was settled. The polymer 1 (Mw=11000) which a dew exception carries out the obtained sediment, dries under decompression for 10 hours, and is expressed with a following chemical formula was obtained.

[0048]

[Formula 12]

[0049]

The synthetic example 2

Except having changed the preparation of the monomer into 1,1-diphenylethyl methacrylate (70mmol) and p-isopropenylphenol (30mmol), it carried out like the synthetic example 1 and the polymer 2 (Mw=7500) expressed with a following chemical formula was obtained.

[0050]

[Formula 13]

[0051]

The synthetic example 3

Except having changed the preparation of the monomer into 1-methyl-1-phenylethyl methacrylate (55mmol) and p-isopropenylphenol (45mmol), it carried out like the synthetic example 1 and the polymer 3 (Mw=8000) expressed with a following chemical formula was obtained.

[0052]

[Formula 14]

[0053]

The synthetic example 4

Except having changed the preparation of the monomer into 1-methyl-1-(4-methylcyclohexyl) ethyl methacrylate (45mmol) and p-isopropenylphenol (55mmol), it carried out like the synthetic example 1 and the polymer 4 (Mw=10000) expressed with a following chemical formula was obtained.

[0054]

[Formula 15]

[0055]

The synthetic example 5

Except having changed the preparation of the monomer into alpha-chloro methacrylate (55mmol) and p-isopropenylphenol (45mmol), it compounded like the synthetic example 1 and the polymer 5 (Mw=9500) expressed with a following chemical formula was obtained.

[0056]

[Formula 16]

[0057]

The synthetic example 6

It compounds like the synthetic example 1 except having changed the preparation of the monomer into a 1,1,1,3,3,3-hexafluoro 2-(4-vinyl-phenyl) propan-2-oar (55mmol) and t-butyl-2-(trifluoromethyl) acrylate (45mmol), The polymer 6 (Mw=11000) expressed with a following chemical formula was obtained.

[0058]

[Formula 17]

[0059]

The following way estimated the resist composition obtained by preparing a resist composition using the polymer obtained by the above-mentioned synthetic method as follows. The evaluation result of a pattern is as being shown in Table 1.

[0060]

Each acid generator used by the example and the comparative example is as follows.

[0061]

[Formula 18]

[0062]

[Formula 19]

[0063]

The lysis inhibition agent used in Example 14 is as follows.

[0064]

[Formula 20]

[0065]

(1) Valuation method

It dissolved in the solvent at a rate in front, it filtered with a 0.2-micrometer filter, and the resist composition was obtained. After carrying out spin coating of the obtained positive resist composition by hexamethyldisilazane on the silicon wafer which carried out hydrophobing processing (adhesion promoter coat) of the surface, it heated for 1 minute at 130 \*\*, and the resist film was obtained. Use a KrF excimer laser stepper (it is described as the inside KrF of front), or an electron-beam-lithography device (accelerating voltage of 50 kV; it is described as EB in a table) for this resist film, and pattern state is irradiated with radiation, After heating for 2 minutes at 90 \*\*, tetramethylammonium hydroxide performed development for 1 minute, and it was considered as the sample.

[0066]

(2) A light exposure, resolution

The lower limit (micrometer) of the resolved resist pattern was made into resolution, and the radioactive rays exposure at that time was indicated as a light exposure.

[0067]

(2) Pattern shape

The resolved resist pattern was observed with the electron microscope, "fitness" and the pattern upper layer melted and remained that whose pattern shape is a rectangle, and the pattern section made "T-top" what is visible in the shape of [ of T ] Hollerith type.

[0068]

[Table 1]

[0069]

[Table 2]

[0070]

[Table 3]

[0071]

[Table 4]

[0072]

[Table 5]

[0073]

[Effect of the Invention]

The positive type radiation-sensitive constituent of this invention is high resolution, and was able to obtain the characteristic of high sensitivity.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-85657

(P2004-85657A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

F 1

G03F 7/039 601

G03F 7/004 503A

H01L 21/30 502R

テーマコード(参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数 8 ○ L (全 24 頁)

(21) 出願番号

特願2002-243218 (P2002-243218)

(22) 出願日

平成14年8月23日 (2002.8.23)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 大串 真実

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田村 一貴

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC06 AC08  
AD03 BE07 BE10 BG00 CB14  
CB16 CB45 FA17

(54) 【発明の名称】ポジ型感放射線性組成物およびこれを用いたレジストパターンの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】サブクオーターミクロのパターン加工が可能な解像度を持ち、高感度なポジ型感放射線性組成物を得る。

【解決手段】(a)  $\alpha$  位に置換基を持つアクリレート単位または  $\alpha$  位に置換基を持つ p-ヒドロキシスチレン単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる重合体または(c)  $\alpha$  位に置換基を持つアクリレート単位または  $\alpha$  位に置換基を持つ p-ヒドロキシスチレン単位を有するアルカリ可溶性の重合体と、(d) (c)  $\alpha$  位に置換基を持つアクリレート単位または  $\alpha$  位に置換基を持つ p-ヒドロキシスチレン単位を有するアルカリ可溶性の重合体のアルカリ可溶性を抑制する効果を持ち、該抑制効果が酸の作用によって低下または消失する化合物、(b) 特定の構造式で表されるイオン性酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物およびこれを用いたレジストパターンの製造方法。

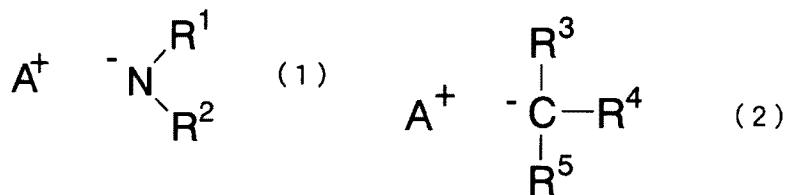
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a)  $\alpha$  位に置換基を持つアクリレート単位または  $\alpha$  位に置換基を持つ  $p$ -ヒドロキシスチレン単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる重合体、(b) 下記一般式(1)および/または(2)で表されるイオン性酸発剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

## 【化 1】



10

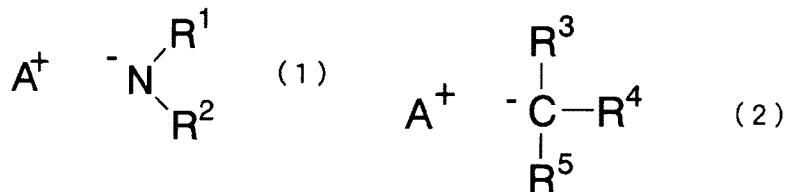
(一般式(1)および(2)中  $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  は置換基を有していても良いアルキル基、アラルキル基、アリール基または  $-\text{SO}_2\text{R}^6$  であり、一般式(1)の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  の少なくとも1つ、一般式(2)の  $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  の少なくとも1つは  $-\text{SO}_2\text{R}^6$  であり、 $\text{R}^6$  はフルオロアルキル基である。 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  はそれぞれ同じでも異なっていても良く、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  はそれぞれ同じでも異なっていても良い。Aは有機基である。)

## 【請求項 2】

20

(c)  $\alpha$  位に置換基を持つアクリレート単位または  $\alpha$  位に置換基を持つ  $p$ -ヒドロキシスチレン単位を有するアルカリ可溶性の重合体、(d) (c)  $\alpha$  位に置換基を持つアクリレート単位または  $\alpha$  位に置換基を持つ  $p$ -ヒドロキシスチレン単位を有するアルカリ可溶性の重合体のアルカリ可溶性を抑制し、該抑制効果が酸の作用によって低下または消失する化合物、(b) 下記一般式(1)および/または(2)で表されるイオン性酸発剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

## 【化 2】



30

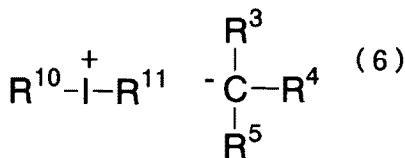
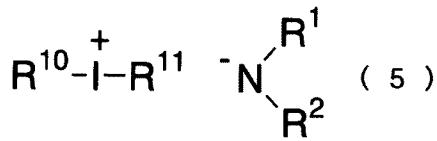
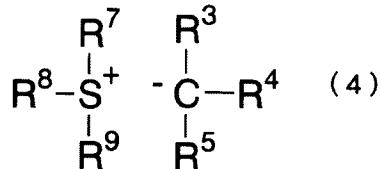
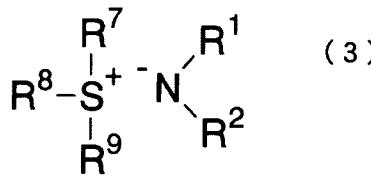
(一般式(1)および(2)中  $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  は置換基を有していても良いアルキル基、アラルキル基、アリール基または  $-\text{SO}_2\text{R}^6$  であり、一般式(1)の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  の少なくとも1つ、一般式(2)の  $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  の少なくとも1つは  $-\text{SO}_2\text{R}^6$  であり、 $\text{R}^6$  はフルオロアルキル基である。 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  はそれぞれ同じでも異なっていても良く、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  はそれぞれ同じでも異なっていても良い。Aは有機基である。)

## 【請求項 3】

40

(b) のイオン性酸発剤が一般式(3)から(6)で示される化合物の少なくとも1つである請求項1または2に記載のポジ型感放射線性組成物。

【化3】



10

20

30

(一般式(3)から(6)中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は置換基を有していても良いアルキル基、アラルキル基、アリール基または $-\text{SO}_2\text{R}^6$ であり、一般式(3)～(6)の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ の少なくとも1つ、一般式(3)から(6)の $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ の少なくとも1つは $-\text{SO}_2\text{R}^6$ で表され、 $\text{R}^6$ はフルオロアルキル基である。 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ はそれぞれ同じでも異なっていても良く、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ同じでも異なっていても良い。 $\text{R}^7$ から $\text{R}^{11}$ は炭素数1から6のアルキル基、フェニル基または炭素数6から12の置換フェニル基から選ばれる。 $\text{R}^7$ から $\text{R}^{11}$ はそれぞれ同じでも異なっていても良い。)

## 【請求項4】

一般式(3)から(6)が有する $\text{R}^6$ が炭素数1から9のフルオロアルキル基である請求項3記載のポジ型感放射線性組成物。

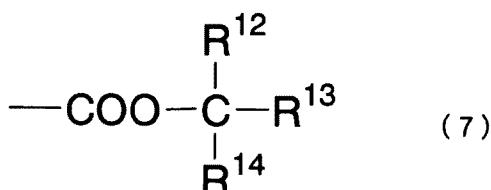
## 【請求項5】

(a)が芳香環を含有するエステル基を分子内に有する重合体である請求項1記載のポジ型感放射線性組成物。

## 【請求項6】

(a)が下記一般式(7)で示される構造単位を分子内に有する重合体であることを特徴とする請求項5記載のポジ型感放射線性組成物。

## 【化4】



( $\text{R}^{1 \sim 2}$ から $\text{R}^{1 \sim 4}$ は置換基を有していても良いアルキル基、アラルキル基、アリール基であり、 $\text{R}^{1 \sim 2}$ から $\text{R}^{1 \sim 4}$ のうち少なくとも一つはその構造中に芳香環を有する。 $\text{R}^{1 \sim 2}$ から $\text{R}^{1 \sim 4}$ はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。)

40

## 【請求項7】

請求項1から6のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物を被加工基板上に塗布、乾燥、露光、現像するパターン製造法。

## 【請求項8】

電子線により露光を行うことを特徴とする請求項7記載のパターン製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は半導体集積回路、リソグラフィー用マスクなどの製造に用いられるポジ型感放射

50

線性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体回路、リソグラフィー用マスクの製造などの分野では、集積度の向上に伴って、パターンの微細化が進んでいる。これを実現するためにレジスト材料としてさらに高解像度のものが要求されるようになってきており、0.25 μm以下 のサブクオーターミクロンのパターンが高感度で加工できることが必要となってきた。ポジ型フォトレジスト組成物としては米国特許第3,666,473号明細書、L. F. Thompson,

Introduction to Microlithography, ACS出版, No. 2, 19, p 112-121などに記載されているようなアルカリ可溶性樹脂(ノボラック樹脂など)と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられてきた。

しかしながら高集積化に伴い、微細パターンの加工に必要な解像力を達成するためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長はますます短波長化してきている。現在はよりエネルギーの高いX線や電子線、エキシマレーザー光(KrF、ArFなど)を用いたリソグラフィーが検討されている。しかしながらこれらの光源を用いて前述のノボラックおよびナフトキノンジアジド化合物からなるレジストを露光すると、ノボラックおよびナフトキノンジアジドの短波長部の吸収が大きく、光がレジスト膜底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパーのついたパターンしか得る事ができない。このような問題を解決するための手段として、前述した露光光源に対応し、高感度、高解像度の特性を持つ公知のレジスト材料(例えばM. J. Bowden et al., J. Appl. Polym. Sci., 17, 3221 (1973) やT. Tada, J. Electrochem. Soc., 130, 912 (1983)、Y. Tani et al., "New positive resist for KrF excimer laser lithography", Proc. of SPIE, 1086, 22, (1989)など)が開発されてきたが、最近では例えばH. Steppen et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 455 (1982) やH. Ito, C. G. Willison, Polym. Eng. Sci. 23, 1012 (1983)、H. Ito, C. G. Willison, ACS Symp. Ser. 242, 11 (1984)などに記載されているような化学增幅型のレジストが盛んに検討されている。

化学增幅型のレジストは光酸発生剤の作用によって露光部に酸が発生し、この酸の触媒作用によって露光部の溶解性が変化する機構を持つレジストである。このように、化学增幅型レジストにおける酸発生剤の役割は非常に大きい。酸発生剤としてはオニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物などがある。特によく用いられるものがオニウム塩であるがW. M. Lamanna et al., SPIE, 4690, 817 (2002)、G. M. Wallraff, W. M. Lamanna et al., SPIE, 4690, 160 (2002)、Dong Kwan Lee, W. M. Lamanna, G. Pawlowski et al., SPIE, 4690, 169 (2002)などの報告にはイミドまたはメチドイオンを含むイオン性酸発生剤を用いた化学增幅型レジストが記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これまで用いられてきたレジストでは実用的な感度・解像度を達成するには至っていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明の第一の態様は、(a)  $\alpha$  位に置換基を持つアクリレート単位または  $\alpha$  位に置換基を持つp-ヒドロキシスチレン単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる重合体、(b) 下記一般式(1)および/または(2)で表されるイオン性酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物およびこれを用いたレジストパターン

10

20

30

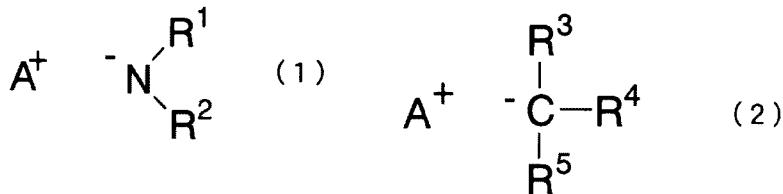
40

50

の製造方法である。

【0005】

【化5】



10

【0006】

(一般式(1)および(2)中  $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  は置換基を有していても良いアルキル基、アラルキル基、アリール基または  $-\text{SO}_2\text{R}^6$  であり、一般式(1)の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  の少なくとも1つ、一般式(2)の  $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  の少なくとも1つは  $-\text{SO}_2\text{R}^6$  であり、 $\text{R}^6$  はフルオロアルキル基である。 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  はそれぞれ同じでも異なっていても良く、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  はそれぞれ同じでも異なっていても良い。 $\text{A}$  は有機基である。)

本発明の第二の態様は、(c)  $\alpha$  位に置換基を持つアクリレート単位または  $\alpha$  位に置換基を持つ  $p$ -ヒドロキシスチレン単位を有するアルカリ可溶性の重合体、(d) (c) アルカリ可溶性の重合体のアルカリ可溶性を抑制する効果を持ち、該抑制効果が酸の作用によって低下または消失する化合物、(b) 上記一般式(1)および/または(2)で表されるイオン性酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物およびこれを用いたレジストパターンの製造方法である。

20

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明は、特定構造の酸発生剤を用いる事により化学增幅機構により高感度かつ高解像度のレジストを得ることができるものである。

【0008】

本発明のポジ型感放射線性組成物は一般式(1)および/または(2)で表されるイオン性酸発生剤を含有する。一般式(1)および(2)の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  において、置換基を有していても良いアルキル基の具体的な例としてはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。同様に置換基を有していても良いアラルキル基の具体的な例としてはベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。置換基を有していても良いアリール基の具体的な例としてはフェニル基、 $o$ -トリル基、 $m$ -トリル基、 $p$ -トリル基、2, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、 $o$ -クロロフェニル基、 $m$ -クロロフェニル基、 $p$ -クロロフェニル基、 $o$ -ヒドロキシフェニル基、 $m$ -ヒドロキシフェニル基、 $p$ -ヒドロキシフェニル基、3, 4-ジヒドロキシフェニル基、3, 5-ジヒドロキシフェニル基、3, 4, 5-トリヒドロキシフェニル基、ナフチル基、 $p$ -メトキシフェニル基、4- $t$ -ブチルフェニル基、 $t$ -ブトキカルボニルオキシフェニル基、テトラヒドロピラニルオキシフェニル基などを挙げることができる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  の選択肢の1つである  $-\text{SO}_2\text{R}^6$  の  $\text{R}^6$  は、パーフルオロアルキル基であるが、さらに好ましくは  $\text{R}^6$  は炭素数1から9のフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数2のフルオロアルキル基である。 $\text{R}^6$  の具体的な例としてはパーフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、1, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、1, 2, 3, 4-テトラフルオロブチル基などを挙げができる。

30

【0009】

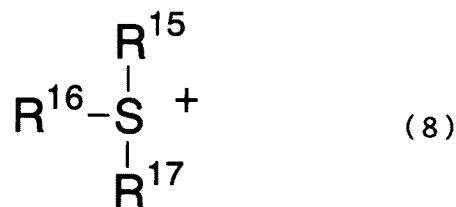
一般式(1)、(2)で示される化合物が有する  $\text{A}^+$  の具体的な例としてはスルホニウム、ヨードニウム、ホスホニウム、アンモニウムなどが挙げられる。スルホニウムは例えれば一般式(8)で表される。

40

50

【0 0 1 0】

【化6】



【0 0 1 1】

10

一般式(8)中、 $R^{1-5}$ から $R^{1-7}$ は炭素数1から6のアルキル基、フェニル基または炭素数6から12の置換フェニル基から選ばれる。 $R^{1-5}$ から $R^{1-7}$ はそれぞれ同じでも異なっていても良く、 $R^{1-5}$ と $R^{1-6}$ 、 $R^{1-6}$ と $R^{1-7}$ で環を形成しても良い。

ヨードニウムは例えば下記一般式(9)で表される。

【0 0 1 2】

【化7】



20

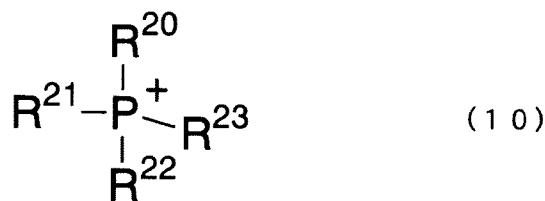
【0 0 1 3】

一般式(9)中、 $R^{1-8}$ および $R^{1-9}$ は一般式(8)の $R^{1-5}$ から $R^{1-7}$ で挙げた有機基と同様である。

ホスホニウムは例えば下記一般式(10)で表される。

【0 0 1 4】

【化8】



30

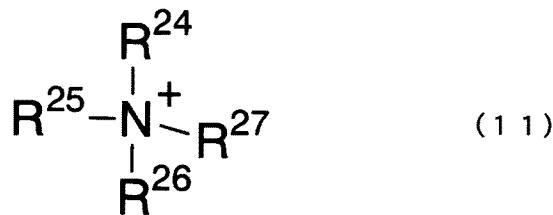
【0 0 1 5】

一般式(10)中、 $R^{2-0}$ から $R^{2-3}$ は一般式(8)の $R^{1-5}$ から $R^{1-7}$ で挙げた有機基と同様である。 $R^{2-0}$ と $R^{2-1}$ 、 $R^{2-1}$ と $R^{2-2}$ 、 $R^{2-0}$ と $R^{2-3}$ で環を形成しても良い。アンモニウムは例えば下記一般式(11)で表される。

【0 0 1 6】

40

【化9】



【0 0 1 7】

50

一般式(11)中、R<sup>2~4</sup>からR<sup>2~7</sup>は一般式(8)のR<sup>1~5</sup>からR<sup>1~7</sup>で挙げた有機基と同様である。R<sup>2~4</sup>とR<sup>2~5</sup>、R<sup>2~5</sup>とR<sup>2~6</sup>、R<sup>2~6</sup>とR<sup>2~7</sup>で環を形成しても良い。一般式(8)から(11)の、R<sup>1~5</sup>からR<sup>2~7</sup>の具体的な例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-(t-ブチル)フェニル基、4-(フェニルチオール)フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

## 【0018】

A<sup>+</sup>の具体的な例の中で、好ましくはスルホニウム、ヨードニウムであり、さらには一般式(8)および(9)で示される化合物は好ましい。このとき好ましくは式中のR<sup>1~5</sup>からR<sup>1~7</sup>が全てフェニル基、R<sup>1~8</sup>とR<sup>1~9</sup>が共に4-t-ブチルフェニル基であることがよい。特に好ましくは一般式(8)で示される化合物であり、さらに好ましくはR<sup>1~5</sup>からR<sup>1~7</sup>が全てフェニル基である。

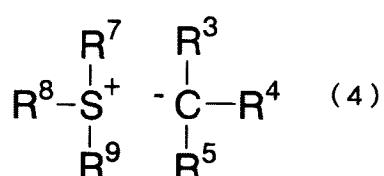
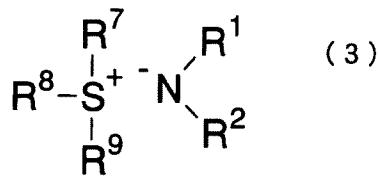
10

## 【0019】

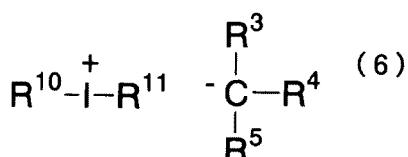
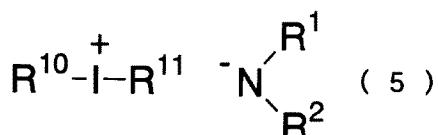
(b) の一般式(1)および/または(2)で表されるイオン性酸発生剤は好ましくは、下記一般式(3)から(6)が挙げられる。

## 【0020】

## 【化10】



20



30

## 【0021】

一般式(3)から(6)のR<sup>1~5</sup>は、置換基を有していても良いアルキル基、アラルキル基、アリール基または-SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>であり、一般式(3)～(6)のR<sup>1~2</sup>の少なくとも1つ、一般式(3)から(6)のR<sup>3~5</sup>の少なくとも1つは-SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>で表され、R<sup>6</sup>はフルオロアルキル基である。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はそれぞれ同じでも異なっていても良く、R<sup>3~5</sup>はそれぞれ同じでも異なっていても良い。R<sup>7</sup>からR<sup>1~1</sup>は炭素数1から6のアルキル基、フェニル基または炭素数6から12の置換フェニル基から選ばれる。R<sup>7</sup>からR<sup>1~1</sup>はそれぞれ同じでも異なっていても良い。一般式(3)から(6)で示される化合物のうち、好ましくは一般式(3)または(4)で示される化合物である。

40

## 【0022】

これら好ましい酸発生剤の具体的な例としてはトリフェニルスルホニウム-ジ(パフルオロメチルスルホン)イミド、トリフェニルスルホニウム-ジ(パフルオロエチルスルホン)イミド、トリフェニルスルホニウム-ジ(パフルオロブチルスルホン)イミド、トリフェニルスルホニウム-トリ(パフルオロメチルスルホン)メチド、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム-ジ(パフルオロメチルスルホン)イミド、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム-ジ(パフルオロエチルスルホン)イミド、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム-ジ(パフルオロブチルスルホン)イミド、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム-トリ(パフルオロメチルスルホン)メ

50

チドなどが挙げられる。

【0023】

これらの酸発生剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。一般式(1)と一般式(2)の混合も可能であるし、その他の酸発生剤との混合であっても良い。その他の酸発生剤としては、発生する酸によって(a)成分のアルカリ水溶液への溶解速度を増加せしめるもの、あるいは(c)成分のアルカリ可溶性を抑制し、該抑制効果が酸の作用によって低下または消失する化合物の抑制速度を低下あるいは消失させ得るものであればどのようなものであっても良く、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物などを例として挙げることができる。

10

【0024】

オニウム塩の具体的な例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オキソニウム塩などを挙げることができる。好ましいオニウム塩としてはジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネートなどが挙げられる。

【0025】

ハロゲン含有化合物の具体的な例としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などが挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物としては1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどを挙げることができる。

20

【0026】

ジアゾケトン化合物の具体的な例としては、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。好ましいジアゾケトン化合物は1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と2, 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとのエストル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンとのエストルなどを挙げることができる。

30

【0027】

ジアゾメタン化合物の具体的な例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等を挙げができる。

40

【0028】

スルホン化合物の具体的な例としては、 $\beta$ -ケトスルホン化合物、 $\beta$ -スルホニルスルホン化合物などが挙げられる。好ましい化合物としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどが挙げられる。

【0029】

スルホン酸エストル化合物の例としては、アルキルスルホン酸エストル、ハロアルキルスルホン酸エストル、アリールスルホン酸エストル、イミノスルホネートなどが挙げられる。スルホン酸化合物の具体的な例としてはベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどを挙げができる。

50

## 【0030】

スルホンイミド化合物の具体的な例としてはN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(2-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド等を挙げることができる。

## 【0031】

一般式(1)および(2)で示されるイオン性酸発生剤の添加量は通常ポリマーに対して0.01~50重量%が好ましい。また、これに他の酸発生剤を混合する場合は、酸発生剤全体量がポリマーに対して50重量%を越えない様に添加するのが好ましい。好ましくは酸発生剤全体量が0.1~20重量%であり、さらに好ましくは15重量%である。イオン性酸発生剤が0.01重量%より少ないとパターン形成が不可能となり、50重量%より多いと現像液との親和性が低下し、現像不良などが発生する。

## 【0032】

本発明で用いる(a)α位に置換基を持つアクリレート単位またはα位に置換基を持つp

10

20

30

40

50

—ヒドロキシスチレン単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる重合体としては、酸性官能基を有する有機基を含む重合体を酸分解性基で保護したものを用いることができる。酸性官能基を有する有機基を含む重合体としては、酸性官能基を有するモノマー単位を含むものであればどのような物でも良く、酸性官能性基を有するモノマー単位としては例えはカルボキシル基を有するモノマー、スルホキシ基を有するモノマー、フェノール性水酸基を有するモノマーなどが挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの具体的な例としてはメタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸などが挙げられる。スルホキシ基を有するモノマーの具体的な例としては $\alpha$ -メチルビニルスルホン酸などが挙げられる。フェノール性水酸基を有するポリマーの具体的な例としては $\alpha$ -メチル-p-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -クロロヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシフェニルエチルメタクリレートなどが挙げられる。

## 【0033】

また、これらの酸性官能基を保護する酸分解性基の具体的な例としてはメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-ブロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、プロペニル基、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-ブロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルブチル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリー-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロボイル基、アトロボイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシリル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テロラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシドなどを挙げることができる。

10

20

30

40

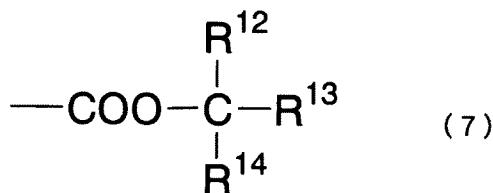
50

## 【0034】

これら重合体のうち、好ましいものとしては芳香環を含有するエステル基を分子内に有する重合体であり、さらに好ましくは下記一般式(7)で示される構造単位を分子内に有する重合体である。

## 【0035】

## 【化11】



10

## 【0036】

一般式(7)のR<sup>1~2</sup>からR<sup>1~4</sup>は置換基を有していても良いアルキル基、アラルキル基、アリール基であり、R<sup>1~2</sup>からR<sup>1~4</sup>のうち少なくとも一つはその構造中に芳香環を有する。R<sup>1~2</sup>からR<sup>1~4</sup>はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。一般式(7)のR<sup>1~2</sup>からR<sup>1~4</sup>の具体的な例としてはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、イソブロピル基、t-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、o-トトリル基、m-トトリル基、p-トトリル基、2,4-キシリル基、3,5-キシリル基、o-クロロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-クロロフェニル基、o-ヒドロキシフェニル基、m-ヒドロキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、3,4-ジヒドロキシフェニル基、3,5-ジヒドロキシフェニル基、3,4,5-トリヒドロキシフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチル基、p-メトキシフェニル基、t-ブトキシカルボニルオキシフェニル基、テトラヒドロピラニルオキシフェニル基などを挙げることができる。

20

## 【0037】

また、本発明の(c)α位に置換基を持つアクリレート単位またはα位に置換基を持つp-ヒドロキシスチレン単位を有するアルカリ可溶性の重合体としては、前述の(a)α位に置換基を持つアクリレート単位またはα位に置換基を持つp-ヒドロキシスチレン単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる重合体のアルカリ可溶性基を酸分解性基で保護していないものが用いられる。

30

## 【0038】

また、本発明の(d)(c)α位に置換基を持つアクリレート単位またはα位に置換基を持つp-ヒドロキシスチレン単位を有するアルカリ可溶性の重合体のアルカリ可溶性を抑制する効果を持ち、該抑制効果が酸の作用によって低下または消失する化合物は一般に溶解抑止剤と呼ばれるが、溶解抑止剤としてはたとえばカルボキシル基、スルホキシ基、フェノール性水酸基などの酸性官能基を含有する化合物で、該酸性官能基の水素原子を酸分解性基で置換した化合物を用いることができる。ここで用いられる酸性官能基を有する化合物としてはヒドロキノン、カテコール、ビスフェノールA、ヒドロキシフェニル酢酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸などを例として挙げることができる。酸分解性基の具体的な例としては前述の(a)α位に置換基を持つアクリレート単位またはα位に置換基を持つp-ヒドロキシスチレン単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる重合体に用いられる酸分解性基を挙げることができる。

40

## 【0039】

本発明で用いられる溶解抑止剤として高分子化合物を用いることができる。高分子の溶解抑止剤としては、ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基を有する重合体のヒドロキシ基、カルボキシル基を酸分解性基によって保護したものが用いられる。ヒドロキシル基あるいは

50

はカルボキシル基を有する重合体の具体的な例としてはヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル- $p$ -ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -クロロヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸、カルボキシメチルスチレン、カルボキシメトキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸などの重合性二重結合を持つ单量体の少なくとも1種の重合体や、ノボラック樹脂に代表される縮合系重合体などが挙げられる。酸脱離基の具体的な例としては、前述の酸分解性基として挙げたものを用いることができる。

## 【0040】

溶解抑止剤はアルカリ可溶性重合体100重量部に対して0~150重量部、好ましくは5~100重量部、さらに好ましくは5~50重量部である。

## 【0041】

本発明で用いられる重合体は、(a)  $\alpha$ 位に置換基を持つアクリレート単位または $\alpha$ 位に置換基を持つ $p$ -ヒドロキシスチレン単位を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる重合体のみ、あるいは(c)  $\alpha$ 位に置換基を持つアクリレート単位または $\alpha$ 位に置換基を持つ $p$ -ヒドロキシスチレン単位を有するアルカリ可溶性重合体と(d) (c)  $\alpha$ 位に置換基を持つアクリレート単位または $\alpha$ 位に置換基を持つ $p$ -ヒドロキシスチレン単位を有するアルカリ可溶性の重合体のアルカリ可溶性を抑制し、該抑制効果が酸の作用によって低下または消失する化合物のみからなるものであっても良いが、化学增幅型レジストとしての特性を損なわない限り、他のモノマー単位を含んでいてもよい。他のモノマー構造としてはアクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $t$ -ブチルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、メチル $\alpha$ -クロロアクリレート、エチル $\alpha$ -クロロアクリレート、ヒドロキシエチル $\alpha$ -クロロアクリレート、 $n$ -ブチル $\alpha$ -クロロアクリレート、メチル $\alpha$ -シアノアクリレート、エチル $\alpha$ -シアノアクリレート、ヒドロキシエチル $\alpha$ -シアノアクリレート、イソプロピル $\alpha$ -シアノアクリレート、 $n$ -ブチル $\alpha$ -シアノアクリレート、スチレン、 $p$ -ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル- $p$ -ヒドロキシスチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メタコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、 $\alpha$ -メタクリロイル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $p$ -ヒドロキシフェニルエチルメタクリレートなどを挙げることができる。

## 【0042】

本発明のポジ型感放射線性組成物は上記の成分を溶媒に溶解することにより得られる。溶媒の使用量としては特に限定されないが、固形分が5~35重量%となるように調整される。好ましく用いられる溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノブチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノブチルエーテルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、安息香酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、 $\beta$ -イソブチル酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソールなどのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル- $n$ -アミルケトン、シクロヘキサン、イソホロンなどのケトン類、ジメチルホルムアミド、ジ

10

20

30

40

50

メチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの非プロトン性極性溶媒から選ばれる溶媒であり、更に好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである。また、必要に応じてこれらを混合しても良い。

【0043】

本発明のポジ型感放射線性組成物には必要に応じて、界面活性剤、増感剤、安定剤、消泡剤、酸拡散抑制剤などの添加剤を加えることもできる。

【0044】

本発明のポジ型感放射線性組成物は被加工基板上に塗布、乾燥され、通常、0.2 μm～2 μmの膜厚の薄膜にして使用される。この薄膜に電子線、X線、紫外線、真空紫外線、極紫外線等の放射線を用いてパターン露光し、露光後ベーク、現像を行うことによって微細パターンを得ることができる。特に電子線を用いた場合により効果が顕著となる。

10

【0045】

本発明の感放射線性組成物の現像は、公知の現像液を用いて行うことができる。例としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の4級アンモニウムを1種あるいは2種以上含む水溶液が挙げられる。

【0046】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、得られたポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を用いてポリスチレン換算で求めたものである。

20

【0047】

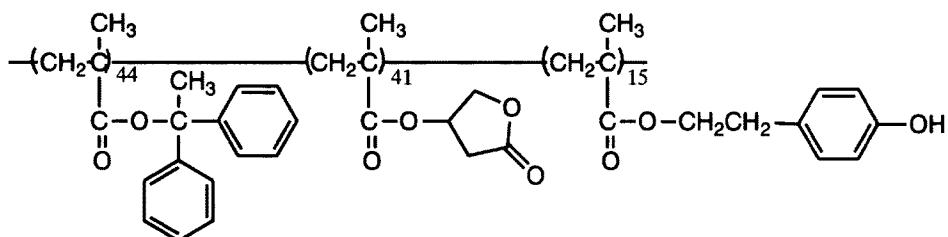
合成例 1

フラスコに窒素雰囲気下で、モノマーとして1,1-ジフェニルエチルメタクリレート (4.5 mmol) と  $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン (4.0 mmol) と2-(p-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート (1.5 mmol) を仕込み、重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル (5 mmol)、連鎖移動剤としてt-ドデカンチオール (2.0 mmol)、溶媒として1,4-ジオキサン (100 ml) を添加し、70℃で10時間攪拌して重合を行った。得られた重合溶液を多量のメタノールに攪拌しながら滴下し、ポリマーを沈殿させた。得られた沈殿物を露別し、減圧下で10時間乾燥し、下記化学式で表されるポリマー1 ( $M_w = 11000$ ) を得た。

30

【0048】

【化12】



40

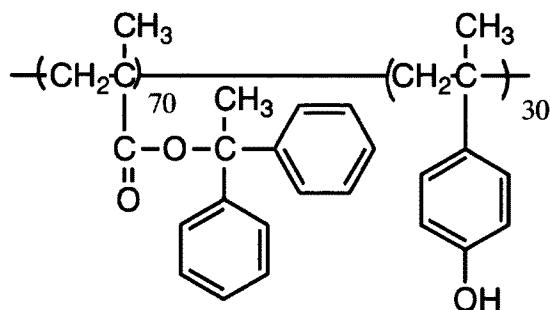
【0049】

合成例 2

モノマーの仕込みを1,1-ジフェニルエチルメタクリレート (7.0 mmol) とp-イソプロペニルフェノール (3.0 mmol) に変更した以外は、合成例1と同様に行い、下記化学式で表されるポリマー2 ( $M_w = 7500$ ) を得た。

【0050】

【化13】



10

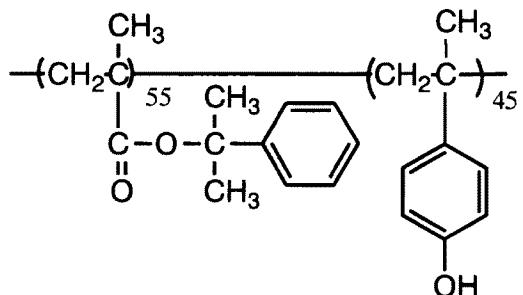
## 【0051】

## 合成例3

モノマーの仕込みを1-メチル-1-フェニルエチルメタクリレート(55mmol)とp-イソプロペニルフェノール(45mmol)に変更した以外は、合成例1と同様に行い、下記化学式で表されるポリマー3( $M_w = 8000$ )を得た。

## 【0052】

## 【化14】



20

## 【0053】

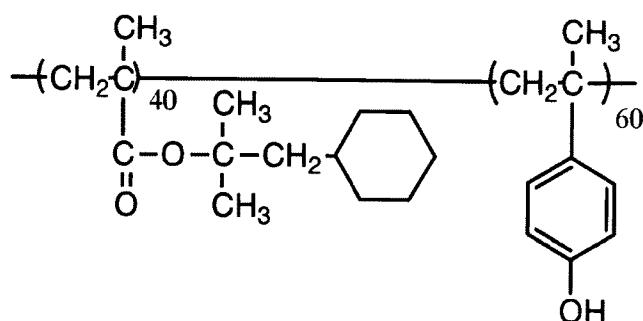
## 合成例4

30

モノマーの仕込みを1-メチル-1-(4-メチルシクロヘキシル)エチルメタクリレート(45mmol)とp-イソプロペニルフェノール(55mmol)に変更した以外は、合成例1と同様に行い、下記化学式で表されるポリマー4( $M_w = 10000$ )を得た。

## 【0054】

## 【化15】



40

## 【0055】

## 合成例5

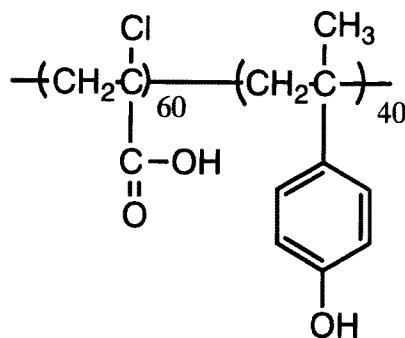
モノマーの仕込みを $\alpha$ -クロロメタクリレート(55mmol)とp-イソプロペニルフ

50

エノール (4.5 mmol) に変更した以外は、合成例 1 と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー-5 (M<sub>w</sub> = 9500) を得た。

【0056】

【化16】



10

【0057】

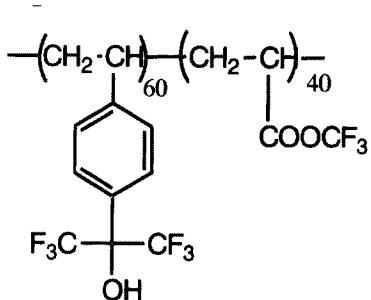
合成例 6

モノマーの仕込みを 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-(4-ビニルフェニル) プロパン-2-オール (5.5 mmol) と t-ブチル-2-(トリフルオロメチル) アクリレート (4.5 mmol) に変更した以外は、合成例 1 と同様に合成を行い、下記化学式で表されるポリマー-6 (M<sub>w</sub> = 11000) を得た。

20

【0058】

【化17】



30

【0059】

上記合成法によって得られたポリマーを用いて下記の通りレジスト組成物を調製し、得られたレジスト組成物を下記要領で評価した。パターンの評価結果は表 1 に示す通りである。

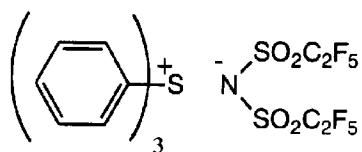
【0060】

実施例および比較例で用いた各酸発生剤は下記の通りである。

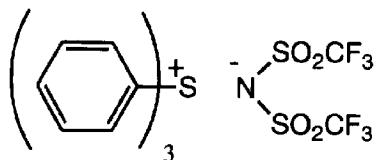
【0061】

【化18】

40

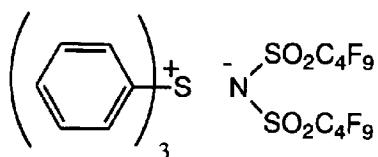


トリフェニルスルホニウムジ(1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチルスルホン)イミド



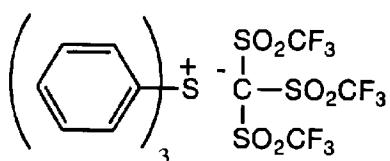
トリフェニルスルホニウムジ(トリフルオロメチルスルホン)イミド

10

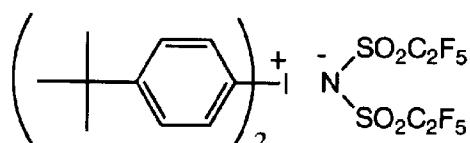


トリフェニルスルホニウムジ(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチルスルホン)イミド

20

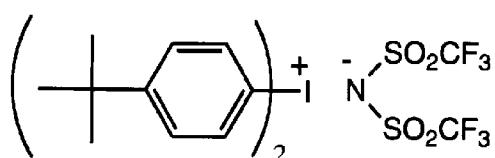


トリフェニルスルホニウムジ(トリフルオロメチルスルホン)メチド

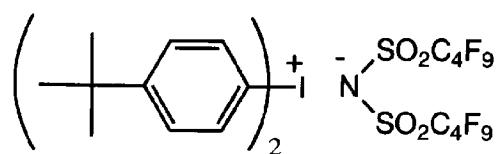


ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムジ(1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチルスルホン)イミド

30



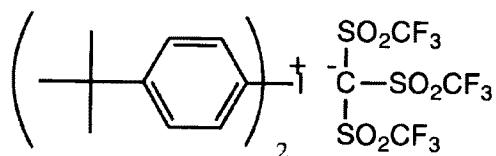
ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムジ(トリフルオロメチルスルホン)イミド



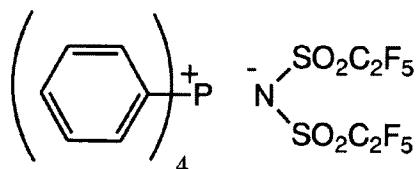
ジ(t-ブチルフェニル)ヨードニウムジ(1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチルスルホン)イミド

40

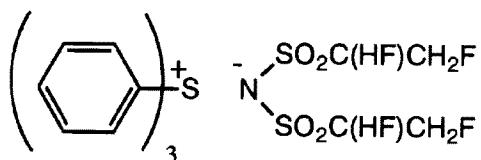
【0062】  
【化19】



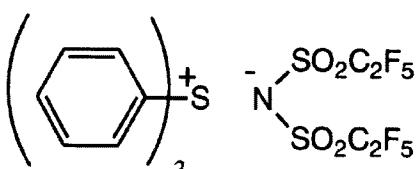
ジ(タブチルフェニル)ヨードニウム-ジ(トリフルオロメチルスルホン)メチド



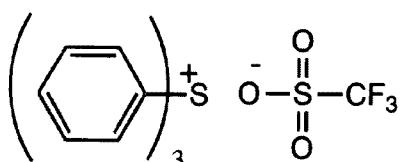
## テトラフェニルホスホニウムジ (1, 1, 2, 2, 2-ペンタフ ルオロエチルスルホン)イミド



## トリフェニルスルホニウムジ (1, 2-ジフルオロエチルスル ホン) イミド



トリフェニルスルホニウムージ(1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチルスルホン)イミド



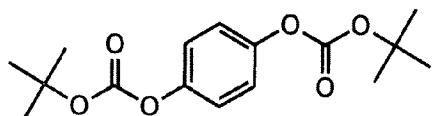
## トリフェニルスルホニウムトリフルオロメチルテトラブチルアンモニウム

[ 0 0 6 3 ]

また実施例14で用いた溶解阻止剤は下記の通りである。

【 0 0 6 4 】

【化 2 0】



## 1, 4-ビス(4-ブロモ-2-メチル-1-エチル-3-ブチル-1-オクシカルボニル)ベンゼン

[ 0 0 6 5 ]

### (1) 評価方法

表中の割合で溶媒に溶解し、0.2 μmのフィルターで濾過してレジスト組成物を得た。得られたポジ型レジスト組成物を、ヘキサメチルジシラザンで表面を疎水化処理（HMD S処理）したシリコンウェハー上に回転塗布した後、130°Cで1分間加熱してレジスト膜を得た。このレジスト膜にKrFエキシマレーザーステッパー（表中KrFと記す）または電子線露光装置（加速電圧50kV；表中EBと記す）を用いてパターン状に放射線を照射し、90°Cで2分間加熱した後、水酸化テトラメチルアンモニウムで1分間現像を

10

20

30

40

50

行い、サンプルとした。

【0066】

(2) 露光量、解像度

解像したレジストパターンの最小寸法 ( $\mu m$ ) を解像度とし、そのときの放射線露光量を露光量として記載した。

【0067】

(2) パターン形状

解像したレジストパターンを電子顕微鏡で観察し、パターン形状が矩形であるものを「良好」、パターン上層が溶け残り、パターン断面がTの文字形状に見えるものを「T-top」とした。

10

【0068】

【表1】

表1

|      |   | レジスト組成物  |  | 露光光源               | 露光量 | 解像度                         | パターン形状 |
|------|---|--|--|--------------------|-----|-----------------------------|--------|
| 実施例1 | ポリマー  | ポリマー-1   |  | 500mg<br>(10重量部)   |     |                             |        |
|      | 酸発生剤  | トリフェニルスルホニウムジ-(1,1,2,2,2-ベンツアツルオロエチルスルホニアミド*     |  | 55mg<br>(1.1重量部)   | EB  | 3.2 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 70nm   |
|      | 拡散抑制剤   | トリフチルアミン   |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |        |
| 実施例2 | 溶媒  | プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート                         |  | 4.5g<br>(89重量部)    |     |                             |        |
|      | ポリマー  | ポリマー-1   |  | 500mg<br>(10重量部)   |     |                             |        |
|      | 酸発生剤  | トリフェニルスルホニウムジ-(トリフルオロメチルスルホニアミド)*                |  | 55mg<br>(1.1重量部)   | EB  | 2.7 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 90nm   |
| 実施例3 | 拡散抑制剤   | トリフチルアミン   |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |        |
|      | 溶媒  | プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート                         |  | 4.5g<br>(89重量部)    |     |                             |        |
|      | ポリマー  | ポリマー-1   |  | 500mg<br>(10重量部)   |     |                             |        |
| 実施例4 | 酸発生剤  | トリフェニルスルホニウムジ-(1,1,2,3,3,4,4,4-ナフルオロフチルスルホニアミド)* |  | 55mg<br>(1.1重量部)   | EB  | 3.6 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 70nm   |
|      | 拡散抑制剤   | トリフチルアミン   |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |        |
|      | 溶媒  | プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート                         |  | 4.5g<br>(89重量部)    |     |                             |        |
| 実施例5 | ポリマー  | ポリマー-1   |  | 500mg<br>(10重量部)   |     |                             |        |
|      | 酸発生剤  | トリフェニルスルホニウムジ-(トリフルオロエチルスルホニアミド)*                |  | 55mg<br>(1.1重量部)   | EB  | 3.6 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 80nm   |
|      | 拡散抑制剤   | トリフチルアミン   |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |        |
| 溶媒   | プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート                          |  |  | 4.5g<br>(89重量部)    |     |                             |        |
|      | ポリマー  | ポリマー-1   |  | 500mg<br>(10重量部)   |     |                             |        |
| 酸発生剤 | ジ-(チルフェニルヨードニウム)ジ-(1,1,2,2,2-ベンツアツルオロエチルスルホニアミド)* |  |  | 55mg<br>(1.1重量部)   | EB  | 4.5 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 80nm   |
|      | 拡散抑制剤   | トリフチルアミン   |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |        |
| 溶媒   | プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート                          |  |  | 4.5g<br>(89重量部)    |     |                             |        |

【0069】  
【表2】

表2

|       |  | レジスト組成物 |                    | 露光光源 | 露光量                         | 解像度  | パターン形状 |
|-------|--|---------|--------------------|------|-----------------------------|------|--------|
| 実施例6  | ポリマー   | ポリマー-1  | 500mg<br>(10重量部)   | EB   | 5.6 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 80nm | 矩形     |
| 酸発生剤  | ジ(4-ブチルフェニル)ヨートニウム-ジ(トリフルオロメチルスルホン)イミド               |         | 55mg<br>(1.1重量部)   |      |                             |      |        |
| 拡散抑制剤 | トリブチルアミン   |         | 0.5mg<br>(0.01重量部) |      |                             |      |        |
| 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                             |         | 4.5g<br>(89重量部)    |      |                             |      |        |
| 実施例7  | ポリマー   | ポリマー-1  | 500mg<br>(10重量部)   | EB   | 6.9 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 70nm | 矩形     |
| 酸発生剤  | ジ(4-ブチルフェニル)ヨートニウム-ジ(1,1,2,3,3,4,4,4-ナフオロブチルスルホン)イミド |         | 55mg<br>(1.1重量部)   |      |                             |      |        |
| 拡散抑制剤 | トリブチルアミン   |         | 0.5mg<br>(0.01重量部) |      |                             |      |        |
| 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                             |         | 4.5g<br>(89重量部)    |      |                             |      |        |
| 実施例8  | ポリマー   | ポリマー-1  | 500mg<br>(10重量部)   | EB   | 6.9 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 70nm | 矩形     |
| 酸発生剤  | ジ(4-ブチルフェニル)ヨートニウム-ジ(トリフルオロメチルスルホン)メチド               |         | 55mg<br>(1.1重量部)   |      |                             |      |        |
| 拡散抑制剤 | トリブチルアミン   |         | 0.5mg<br>(0.01重量部) |      |                             |      |        |
| 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                             |         | 4.5g<br>(89重量部)    |      |                             |      |        |
| 実施例9  | ポリマー   | ポリマー-2  | 500mg<br>(10重量部)   | EB   | 6.9 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 70nm | 矩形     |
| 酸発生剤  | ジ(4-ブチルフェニル)ヨートニウム-ジ(1,1,2,2-ベンツフルオロエチルスルホン)イミド      |         | 55mg<br>(1.1重量部)   |      |                             |      |        |
| 拡散抑制剤 | トリブチルアミン   |         | 0.5mg<br>(0.01重量部) |      |                             |      |        |
| 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                             |         | 4.5g<br>(89重量部)    |      |                             |      |        |
| 実施例10 | ポリマー   | ポリマー-3  | 500mg<br>(10重量部)   | EB   | 4.0 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 80nm | 矩形     |
| 酸発生剤  | ジ(4-ブチルフェニル)ヨートニウム-ジ(1,1,2,2-ベンツフルオロエチルスルホン)イミド      |         | 55mg<br>(1.1重量部)   |      |                             |      |        |
| 拡散抑制剤 | トリブチルアミン   |         | 0.5mg<br>(0.01重量部) |      |                             |      |        |
| 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                             |         | 4.5g<br>(89重量部)    |      |                             |      |        |

【0070】  
【表3】

表3

|       |  | レジスト組成物            |                   | 露光光源 | 露光量                         | 解像度   | パターン形状 |
|-------|--|--------------------|-------------------|------|-----------------------------|-------|--------|
| 実施例11 | ポリマー   | ポリマー-4             | 500mg<br>(10重量部)  | EB   | 3.4 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 100nm | 矩形     |
| 酸発生剤  | ジ(ヒーブチルフェニルヨードニウム)-ジ(1,1,2,2-ヘンツタルオロエチルスルホニ)ミド | 55mg<br>(1.1重量部)   |                   |      |                             |       |        |
| 拡散抑制剤 | トリフォチルアミン                                      | 0.5mg<br>(0.01重量部) |                   |      |                             |       |        |
| 溶媒    | プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート                        | 4.5g<br>(89重量部)    |                   |      |                             |       |        |
| 実施例12 | ポリマー   | ポリマー-5             | 360mg<br>(7.2重量部) | EB   | 4.5 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 130nm | T-top  |
| 溶解阻止剤 | 1,4-ビス(4-ヒドロキシカルボニルオキシ)ベンゼン                    | 140mg<br>(2.8重量部)  |                   |      |                             |       |        |
| 酸発生剤  | ジ(ヒーブチルフェニルヨードニウム)-ジ(1,1,2,2-ヘンツタルオロエチルスルホニ)ミド | 55mg<br>(1.1重量部)   |                   |      |                             |       |        |
| 拡散抑制剤 | トリフォチルアミン                                      | 0.5mg<br>(0.01重量部) |                   |      |                             |       |        |
| 溶媒    | プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート                        | 4.5g<br>(89重量部)    |                   |      |                             |       |        |
| 実施例13 | ポリマー   | ポリマー-1             | 500mg<br>(10重量部)  | EB   | 1.1 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 110nm | 矩形     |
| 酸発生剤  | トリフェニルホスホニウム-ジ(1,1,2,2-ヘンツタルスルホニ)ミド            | 150mg<br>(3重量部)    |                   |      |                             |       |        |
| 拡散抑制剤 | トリフォチルアミン                                      | 0.5mg<br>(0.01重量部) |                   |      |                             |       |        |
| 溶媒    | プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート                        | 4.5g<br>(89重量部)    |                   |      |                             |       |        |
| 実施例14 | ポリマー   | ポリマー-1             | 500mg<br>(10重量部)  | EB   | 3.6 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 110nm | 矩形     |
| 酸発生剤  | トリラフェニルホスホニウム-ジ(1,1,2,2-ヘンツタルオロエチルスルホニ)ミド      | 55mg<br>(1.1重量部)   |                   |      |                             |       |        |
| 拡散抑制剤 | トリフォチルアミン                                      | 0.5mg<br>(0.01重量部) |                   |      |                             |       |        |
| 溶媒    | プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート                        | 4.5g<br>(89重量部)    |                   |      |                             |       |        |
| 実施例15 | ポリマー   | ポリマー-1             | 500mg<br>(10重量部)  | EB   | 6.9 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 100nm | 矩形     |
| 酸発生剤  | トリフェニルホスホニウム-ジ(1,2-ジフルオロエチルスルホニ)ミド             | 55mg<br>(1.1重量部)   |                   |      |                             |       |        |
| 拡散抑制剤 | トリフォチルアミン                                      | 0.5mg<br>(0.01重量部) |                   |      |                             |       |        |
| 溶媒    | プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート                        | 4.5g<br>(89重量部)    |                   |      |                             |       |        |

【0071】  
【表4】

表4

| レジスト組成物  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| 実施例16<br>ポリマー  | ポリマー-1                                |
| 酸発生剤<br>トリフェニルスルホニウム-ジジ(1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチルスルホニ)イミト | 500mg<br>(10重量部)                      |
| 拡散抑制剤<br>トリフルアミン                                     | 55mg<br>(1.1重量部)                      |
| 溶媒<br>プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート                       | 0.5mg<br>(0.01重量部)<br>4.5g<br>(89重量部) |

【表5】

|      |       | レジスト組成物  |  | 露光光源               |     | 露光量                         | 解像度         | パターン形状 |
|------|-------|--|--|--------------------|-----|-----------------------------|-------------|--------|
| 比較例1 | ポリマー  | ポリマー-1   |  | 500mg<br>(10重量部)   | EB  | 4.0 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 130nm       | T-top  |
|      | 酸発生剤  | トリフェニルスルホニアリフレート                                   |  | 55mg<br>(1.1重量部)   |     |                             |             |        |
|      | 拡散抑制剤 | トリアーチルアミン  |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |             |        |
| 比較例2 | 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                           |  | 4.5g<br>(89重量部)    |     |                             |             |        |
|      | ポリマー  | ポリマー-5   |  | 360mg<br>(7.2重量部)  |     |                             |             |        |
|      | 溶解阻止剤 | 1,4-ビス(ε-アキシャルボニルオキシ)ベンゼン                          |  | 140mg<br>(2.8重量部)  |     |                             |             |        |
| 比較例3 | 酸発生剤  | トリフェニルスルホニアリフレート                                   |  | 55mg<br>(1.1重量部)   | EB  | 6.5 $\mu$ C/cm <sup>2</sup> | 130nm       | T-top  |
|      | 拡散抑制剤 | トリアーチルアミン  |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |             |        |
|      | 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                           |  | 4.5g<br>(89重量部)    |     |                             |             |        |
| 比較例4 | ポリマー  | ポリマー-6   |  | 500mg<br>(10重量部)   |     |                             |             |        |
|      | 酸発生剤  | トリフェニルスルホニアムジ(1,1,2,2,2-ヘンタフルオロエチルスルホニアミド)         |  | 150mg<br>(3重量部)    |     |                             |             |        |
|      | 拡散抑制剤 | トリアーチルアミン  |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |             |        |
| 比較例5 | 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                           |  | 4.5g<br>(89重量部)    |     |                             |             |        |
|      | ポリマー  | ポリマー-6   |  | 500mg<br>(10重量部)   | EB  | 7 $\mu$ C/cm <sup>2</sup>   | 100nm       | 矩形     |
|      | 酸発生剤  | ジ(ε-アーチルフェニルヨードニウム)-ジ(1,1,2,2,2-ヘンタフルオロエチルスルホニアミド) |  | 55mg<br>(1.1重量部)   |     |                             |             |        |
| 比較例6 | 拡散抑制剤 | トリアーチルアミン  |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |             |        |
|      | 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                           |  | 4.5g<br>(89重量部)    |     |                             |             |        |
|      | ポリマー  | ポリマー-1   |  | 500mg<br>(10重量部)   | EB  | 12 $\mu$ C/cm <sup>2</sup>  | 100nm       | 矩形     |
| 比較例7 | 酸発生剤  | トリフェニルスルホニアリフレート                                   |  | 55mg<br>(1.1重量部)   |     |                             |             |        |
|      | 拡散抑制剤 | トリアーチルアミン  |  | 0.5mg<br>(0.01重量部) |     |                             |             |        |
|      | 溶媒    | プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート                           |  | 4.5g<br>(89重量部)    | KrF | 44mJ/cm <sup>2</sup>        | 0.4 $\mu$ m | 矩形     |

表5

【0073】

【発明の効果】

本発明のポジ型感放射線性組成物は、高解像度でかつ高感度の特性を得ることができた。

【手続補正書】

【提出日】平成15年8月5日(2003.8.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

一般式(10)中、 $R^{2\ 0}$ から $R^{2\ 3}$ は一般式(8)の $R^{1\ 5}$ から $R^{1\ 7}$ で挙げた有機基と同様である。 $R^{2\ 0}$ と $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 1}$ と $R^{2\ 2}$ 、 $R^{2\ 2}$ と $R^{2\ 3}$ 、 $R^{2\ 0}$ と $R^{2\ 3}$ で環を形成しても良い。

アンモニウムは例えば下記一般式(11)で表される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

一般式(11)中、 $R^{2\ 4}$ から $R^{2\ 7}$ は一般式(8)の $R^{1\ 5}$ から $R^{1\ 7}$ で挙げた有機基と同様である。 $R^{2\ 4}$ と $R^{2\ 5}$ 、 $R^{2\ 5}$ と $R^{2\ 6}$ 、 $R^{2\ 6}$ と $R^{2\ 7}$ 、 $R^{2\ 4}$ と $R^{2\ 7}$ で環を形成しても良い。

一般式(8)から(11)の、 $R^{1\ 5}$ から $R^{2\ 7}$ の具体的な例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-(t-ブチル)フェニル基、4-(フェニルチオール)フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

$A^+$ の具体的な例の中で、好ましくはスルホニウム、ヨードニウムであり、さらには一般式(8)および(9)で示される化合物が好ましい。このとき好ましくは式中の $R^{1\ 5}$ から $R^{1\ 7}$ が全てフェニル基、 $R^{1\ 8}$ と $R^{1\ 9}$ が共に4-t-ブチルフェニル基である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

(3) パターン形状

解像したレジストパターンを電子顕微鏡で観察し、パターン形状が矩形であるものを「良好」、パターン上層が溶け残り、パターン断面がTの文字形状に見えるものを「T-t o p」とした。